

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003年7月24日 (24.07.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/059812 A1publication:
18.7.03 ~
from
priority
national phase
30.07.03publication
&
national phase
12.07.03(51) 国際特許分類: C01B 31/02,
C09C 1/56, H01M 4/96, 4/88, 8/02, 8/10

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/00133

(22) 国際出願日: 2003年1月9日 (09.01.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-005370 2002年1月11日 (11.01.2002) JP
特願2002-005381 2002年1月11日 (11.01.2002) JP
特願2002-337400
2002年11月21日 (21.11.2002) JP順一 (TAKAHAMA, Junichi) [JP/JP]; 〒671-023
兵庫県姫路市御国野町国分寺 138-1 御国色素
株式会社内 Hyogo (JP). 久英之 (HISASHI, Hideyuki)
[JP/JP]; 〒671-023 兵庫県姫路市御国野町国
分寺 138-1 御国色素株式会社内 Hyogo (JP).(74) 代理人: 田中 ひろみ (TANAKA, Hiromi); 〒
170-000 東京都豊島区北大塚 1丁目13番
4号日生大塚ビル5F 御国色素株式会社知的財産
室 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CA, CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, SI, SK, TR).(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 御国色素
株式会社 (MIKUNI SHIKISO KABUSHIKI KAISHA)
[JP/JP]; 〒671-023 兵庫県姫路市御国野町国分
寺 138-1 Hyogo (JP).

規則4.17に規定する申立て:

— CA, CN, KR, ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, SE, SI, SK, TR)の指定のための出願し及び特許を与
えられる出願人の資格に関する申立て (規則4.17(ii))

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 門脇 徹治
(KADOWAKI, Tetsuji) [JP/JP]; 〒671-023 兵
庫県姫路市御国野町国分寺 138-1 御国色素
株式会社内 Hyogo (JP). 黒田 耕司 (KURODA, Kouji)
[JP/JP]; 〒671-023 兵庫県姫路市御国野町国
分寺 138-1 御国色素株式会社内 Hyogo (JP). 高濱

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CARBONACEOUS MATERIAL AND DISPERSION CONTAINING THE SAME

(54) 発明の名称: 炭素質材料及びこれを含有する分散液

(57) Abstract: A water-repellent carbonaceous material obtained by contacting a carbonaceous material with a water-repellent substance in a molten state or dropping an organic-solvent solution of a water-repellent substance into an aqueous dispersion of a carbonaceous material; and a gas diffusion layer, catalyst layer, or separator for electrodes for fuel cells which each comprises the water-repellent carbonaceous material.

(57) 要約:

炭素質材料に熔融状態の撥水性物質を接触させる、あるいは、炭素質材料の水分散液に撥水性物質を有機溶剤に溶解した溶液を滴下させることにより得られた撥水化炭素質材料。また、前記撥水化炭素質材料を用いた燃料電池用電極のガス拡散層、触媒層、またはセパレータ。

WO 03/059812 A1

明 細 書

炭素質材料及びこれを含有する分散液

技術分野

本発明は導電性と撥水性を兼ね備えた炭素質材料、及びこれを用いた固体高分子型、リン酸型などの燃料電池用電極のガス拡散層、触媒層、セパレーター並びにこれらの製造に関するものである。

背景技術

従来から、燃料の有する化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換する装置として、燃料電池が知られている。この燃料電池は、一般的に、多孔質材料を使用した一対の電極、すなわち燃料極（アノード極）と酸化剤極（カソード極）との間に、電解質を保持する電解質層を挟み、燃料極の背面に反応ガスとして燃料ガスを接触させることにより、このときに生じる電気化学的反応を利用して、上記各電極間から電気エネルギーを取り出すように構成した装置である。

燃料極は、水素から電子を引き抜く触媒と、燃料である水素のガス拡散層と、集電体としてのセパレータが積層された構造である。また酸化剤極は、プロトンと酸素の反応触媒と、空気の拡散層と、セパレータが積層された構造である。電解質としてスルホン酸系のプロトン伝導性の固体高分子膜（電解質膜）を用いた固体高分子型の燃料電池が、低温での使用について実用化が有望視されている。

ここで、カソード極での、 $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ の反応で発生した水分を速やかに除去するために、電極部材には導電性のみならず撥水性をも付与する必要がある。例えばガス拡散層の製法としては、カーボンペーパーまたはカーボン繊維体から成る多孔質の材料に、カーボンブラックや黒鉛などの導電材料と、バインダー兼撥水剤としてのフッ素樹脂とを混合して塗布することで導電性と撥水性を両立させた層を形成する方法が知られている（例えば、特開平10-261,421号公報、特開2001-43,865号公報参照。）。触媒層は、カーボン粒子等の炭素質材料に白金、ルテニウム等の触媒物質を担持し、バインダー樹脂と混合して電解質膜上に塗布して形成するか、ガス拡散層上に形成した後に電解質膜とホットプレスする等の方

法で形成される（例えば特開平 7-211, 324 号公報、特開平 8-138, 683 号公報参照。）。

また、導電性粒子と、テトラフルオロエチレンのような撥水性の材料とから成る層上に触媒担持カーボンブラックからなる層を形成しこれと高分子固体電解質とで接合体を形成する方法も知られている（例えば、特開平 7-296, 818 号公報参照。）。

セパレータとしては黒鉛シートのプレス成形によるもの、炭素焼結体に樹脂を含浸させた樹脂含浸材、ガラス状カーボン、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂に、カーボンブラックや黒鉛等の炭素質材料を配合してなるもの等が知られている（例えば、特開昭 58-53, 167 号公報、特開昭 60-37, 670 号公報、特開昭 60-246, 568 号公報、特開 2000-239, 488 号公報参照。）。

しかしながら、上記のような公知の方法でガス拡散層を形成した場合、撥水剤量が多いと電気的な抵抗値が上がり十分な導電性を保てない。逆に、撥水剤量が少ないと、十分な撥水性を得る事ができずに、ガスの透過の妨げとなり、結果として電池性能の低下を引き起こしていた。

触媒層、セパレーターにしても同様の事がいえる。触媒層は多量の水分が触媒の周りを覆う事により、触媒機能が低下する。また、セパレーターは通常はガスを通過させるための溝を形成させるが、セパレーター溝の撥水性が悪いと、水が付着してガス流路が閉鎖するとともに、空気極と電解質との境界にできる水分を除去しなければ、この水分が邪魔をした部分で空気極の反応が進まなくなり、結果として電池性能の低下を引き起こしていた。

燃料電池用の導電材料として用いるために、炭素質材料のような導電性の材料に撥水化処理を施す試みは従来より行われている。例えば、特開 2000-239, 704 号公報には、カーボンブラック、カーボンペーパー、グラファイト、ニッケル粉末、スポンジ状チタンといった導電性の材料を、エタノールの存在下に、各種のシランカップリング剤と混合したり、環状シリコンオイルに分散した上で各種のシランカップリング剤と混合し、撥水化処理を行っている。そして、得られた被処理物の重量変化、拡散反射法による赤外吸収スペクトルから撥水膜が微粒子表面に化学結合した化学吸着単分子膜である、としている。

また、特開平 6-256, 008 号公報では、カーボン粒子を 350~600℃で 1 分~6 時間フッ素と反応させることによりフッ化カーボン粒子を得ること、これを

燃料電池等の電池材料として用いることが記載されている。

しかしながら、特開2000-239, 704号公報記載の方法の場合、カーボンブラック等の炭素質材料をアルコールや液状シリコーンに分散して撥水処理を行っているが、カーボンブラックは極めて凝集しやすい材料であり、カーボンブラック粒子の一粒一粒を撥水処理することは勿論、比較的微細な分散状態で処理すること自体が非常に困難である。たとえフッ化シラン化合物の膜が単分子膜の状態で被覆していたとしても、カーボンブラック自体が凝集した状態では、均一な処理を行うことができない。また、この方法では、撥水性の物質としては、カーボンブラックの表面の官能基と結合し得る、アルコキシ基等の官能基を有するシランカップリング剤のような特定の物質に限定されてしまう。

一方、特開平6-256, 008号公報記載の方法では、メソカーボン、マイクロビーズ、サーマルブラック等のカーボン粒子とフッ素との接触は、反応器内でニッケル製のボートにカーボン粒子を入れた状態で行われているものであるが、やはり、撥水化剤として用いることのできる物質は反応器に流通させてボート内のカーボン粒子と接触し得る、気体あるいは比較的低温で気化し得る物質に限定されてしまい、極めて狭い選択肢となってしまう。

また、燃料電池の製造過程において、ガス拡散層成型時に400℃での焼付け工程があり、撥水材料の分解、揮散により撥水性が大きく低下していた。また、燃料電池の運転温度は70～80℃であり、この温度での長期撥水性も必要であるが、以上の従来技術による方法では、撥水性材料の耐熱性が低く、経時での性能の低下に結びついていた。

本発明は、できる限り少量の撥水剤量にて十分でかつ長期間にわたる撥水性能と導電性能を両立させる燃料電池用導電材料を提供することを目的とするものである。

本発明者らは上記の課題に鑑みて鋭意検討を行った。その結果、炭素質材料に特定の方法で撥水化処理を施して得られた材料は、燃料電池用材料として撥水性、導電性の要求特性を兼ね備えるという優れた特定を有することを見出して本発明に到達した。

発明の開示

すなわち本発明は、

(1) 炭素質材料に、熔融状態の撥水性物質を接触させることにより得られた撥水化

炭素質材料、

(2) 炭素質材料に、熔融状態の撥水性物質を接触させることを特徴とする撥水化炭素質材料の製造方法、

(3) 炭素質材料の水分散液に、撥水性物質を有機溶剤に溶解した溶液を滴下して撥水処理を施して成る燃料電池用炭素質材料、

(4) 炭素質材料の水分散液に、撥水性物質を有機溶剤に溶解した溶液を滴下して撥水処理を施すことを特徴とする撥水化炭素質材料の製造方法、

(5) 炭素質材料がカーボンブラック、黒鉛、炭素繊維のうち一種以上である上記(1)又は(3)記載の燃料電池用炭素質材料、

(6) 撥水性物質がフッ素樹脂、ケイ素樹脂、シランカップリング剤、及びワックスのうち一種以上である上記(1)又は(3)に記載の燃料電池用炭素質材料、

(7) 上記(1)～(6)に記載の撥水化炭素質材料を含有する分散液、

(8) 上記(1)～(6)に記載の撥水化炭素質材料に触媒成分を担持してなる燃料電池用電極用材料、

(9) 上記(8)記載の燃料電池用電極用材料を含有する燃料電池用電極、

(10) 上記(1)～(6)に記載の撥水化炭素質材料をバインダー樹脂と配合して多孔質材料に含浸してなる燃料電池用ガス拡散層、

(11) 上記(1)～(6)に記載の撥水化炭素質材料を、熱硬化性樹脂と配合して成形してなる燃料電池用セパレーター、

(12) 上記(7)記載の分散液をバインダー樹脂と配合し、多孔質材料に含浸することを特徴とする燃料電池用ガス拡散層の製造方法、

(13) 上記(7)記載の分散液を熱硬化性樹脂と配合して成形することを特徴とする燃料電池用セパレーター、

に存する。

以下、本発明を詳細に説明する。

〔炭素質材料〕

本発明で用いる炭素質材料としては、導電性を有する炭素質材料であれば特に制限されない。好ましくは、耐蝕性及び導電性の高い材料、例えばアセチレンブラック、ファーネスブラック、チャンネルブラック、ケッチェンブラックなどのカーボンブラック、黒鉛、活性炭、カーボン繊維、カーボンナノチューブなどが挙げられる。これ

らの炭素質材料を一種、又は二種以上使用してもよい。

これらの炭素質材料のうち、特に好ましくは高比表面積や高ストラクチャーを有した導電性カーボンブラックを用いる。これは、特に高い導電性を有し、且つ十分に微細な粒子であることから他の成分例えばバインダー樹脂等に微分散して均一な物性を付与できること、またカーボンペーパー等の多孔質材料の微細な空隙を充填するために好都合なためである。

導電性カーボンブラックの中でも特に、熱処理して結晶子を発達させた黒鉛化カーボンブラックを用いることにより、より一層の高い導電性と、バインダー樹脂等のマトリクス成分への優れた分散性を得ることができる。

炭素質材料の比表面積は限定されないが、通常、 $10 \sim 1500 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $10 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲から選択することにより微細な空隙への充填、導電面積の確保を図ることができる。炭素質材料の粒径も限定されないが、一般的には平均一次粒子径として $10 \sim 100 \text{ nm}$ 、好ましくは $10 \sim 60 \text{ nm}$ 程度である。

〔撥水性物質〕

撥水性物質としては、上述の炭素質材料を撥水化することのできる材料であれば特に限定されない。特に、撥水性の高い材料、例えばPTFE（ポリテトラフルオロエチレン）、FEP（フッ化エチレンポリプロピレンコポリマー）、PFA（テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテルコポリマー）、ETFE（エチレン・テトラフルオロエチレン共重合体）、PCTFE（ポリクロロトリフルオロエチレン）、PVDF（ポリフッ化ビニリデン）、E-CFTE（三フッ化塩化エチレンーエチレンコポリマー）などのフッ素樹脂、ケイ素樹脂、シランカップリング剤、ワックスが挙げられるが、中でもフッ素樹脂が撥水効果が高く、好適である。フッ素樹脂の中でも特に撥水効果が高いPTFEが最も好ましい。

本発明においては、上述の炭素質材料を上述の撥水性物質を用いて撥水化処理を行うのであるが、撥水化処理の方法としては大別して以下に説明する二つの方法（撥水化処理1、撥水化処理2）が挙げられる。

〔撥水化処理 1〕

上述した撥水性物質を熔融状態とし、その状態で炭素質材料と接触させて炭素質材料の撥水化処理を行う。その方法は制限されないが、例えば以下の方法が挙げられる。炭素質材料と撥水性物質を混合し高温に加熱する。加熱により撥水性物質は融解し、

炭素質材料に添着する。熔融状態で炭素質材料と接触することにより、より均一な被覆が行われていることが推測される。このために、より少量でも高い撥水効果を得ることができ、したがって導電性を維持しつつ撥水性も兼ね備えた導電材料を得ることができたものと考えられる。また、本発明により、高温でも撥水性を維持できる撥水性導電材料を得ることができる。

撥水性物質を熔融状態とする際に、加熱する際には、炭素質材料と撥水性物質とを予め分散媒中で混合した状態で加熱すれば、炭素質材料と撥水性物質がより均一に混合した状態で撥水性物質による炭素質材料の被覆処理が行われうるため、被覆状態もより均一とすることができる。このことから、より少量でも一層高い撥水効果を得ることができたものと考えられる。混合に際しては、予め炭素質材料を分散媒中で微分散しておくのが望ましい。具体的には、必要に応じて分散剤を使用し、例えば、ダイノミルなどの分散機で分散を行って炭素質材料をより微粒子化することにより、その後の撥水化処理で撥水性物質をより均一にし、かつ使用する撥水性物質の量を少なくすることができる。ここで用いる分散剤は加熱残分の少ないものが望ましい。これは加熱することにより分散剤が除去され、分散剤の残存による電池反応への阻害を生じる可能性をなくすることができるからである。後述する、本発明の分散液において用いることのできる分散剤から選択するのが望ましい。

加熱の温度については、撥水性物質の融点以上の温度とすることは必要である。例えば PTFE の場合、360℃以上である。一方、あまり高温とすると、撥水性物質の揮発・分解が生じ、処理後に撥水性を失う場合がある。したがって一般には、融点以上分解温度以下とする。

熔融した撥水性物質と炭素質材料を接触させる時間は限定されないが、撥水性物質と炭素質材料の接触が充分に行われることが望ましく、一般には1時間から1時間30分が良い。加熱時間が短いと撥水性物質が十分付着しない場合があり、また逆に加熱時間が長すぎる場合は、撥水性物質が一部分解し撥水性が低下する場合があるためである。

撥水化処理後の炭素質材料は乾式粉碎することが望ましい。加熱処理時に凝集が起こるためである。この場合の粉碎はどのようなものでもよいが、ミキサーやジェットミルなどで容易に粉碎することができる。ここでの粉碎は撥水化処理時の凝集を解砕する程度で充分である。

炭素質材料と撥水性物質との量比は、所望する撥水性、電池製造工程での加熱等による撥水性物質の減失の程度に応じて適宜選択すれば良いが、一般には、炭素質材料 100 重量部に対して撥水性物質 1 重量部～50 重量部の範囲、特に好ましくは炭素質材料 100 重量部に対して撥水性物質 5 重量部～20 重量部の範囲である。この範囲で特に、得られる撥水化炭素質材料の撥水性と導電性のバランスに優れている。炭素質材料 100 重量部に対して撥水性物質が 1 部未満では撥水性が十分でない傾向にある。以上説明した撥水化処理 1 によれば特に、ガス拡散層成型時の焼付け工程でも撥水性が損なわれるおそれがなく、このため燃料電池用ガス拡散層に使用した場合には、バインダー兼撥水剤として使用していた撥水剤の使用量を大幅に低減させることが可能である。このためにガス拡散層の電気的な抵抗値を大幅に下げる事が可能となり、電池性能を向上させることが期待できる。

〔撥水化処理 2〕

上述した炭素質材料を、撥水性物質で表面処理して撥水性を付与する。撥水処理は、まず炭素質材料の水分散液を用意し、撥水性物質の有機溶媒溶液をここに滴下して炭素質材料を有機溶媒相に移行させる、いわゆるフラッシングを利用する方法で処理を行う。この方法によれば、微細な分散が困難な小粒子径の炭素質材料を予め水中で微分散しているため撥水性物質での処理が均一に行える。また、有機溶媒を適宜選択することにより、ここに溶解又は均一分散可能な撥水性物質であればいずれも使用可能であることから、撥水性物質の選択肢が大きく広がる。特に、いわゆる硬化剤すなわち架橋等の反応で撥水性物質の高分子量化を進める働きを有する物質を添加しておくことにより、撥水性能をより向上させることもできる。ここで用いる硬化剤は撥水性物質の構造に適したものであればどのようなものを使用してもよいが、例としてはアミン、イソシアネート、酸無水物、過酸化物、メラミンなどが挙げられる。

撥水化処理 2 の方法では撥水性物質に応じて有機溶媒を適宜選択すれば均一処理が使用可能なため、例えば、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) のような、炭素質材料と反応し得る官能基を有さない物質を用いて撥水処理を行うこともでき、少量でも撥水効果の高い物質を選択することで導電性を維持しつつ撥水性を付与した導電材料を提供できる。

〔撥水化炭素質材料の利用法〕

以上説明したように炭素質材料を特定の方法で撥水性物質で処理して撥水性を付与

して本発明の撥水化炭素質材料を得ることができる。この本発明の撥水化炭素質材料は導電性と撥水性のバランスの取れたものとすることができる。この、本発明の撥水化炭素質材料に、バインダー的役割を持たせるための撥水剤、水又は有機溶剤を任意の割合で混合し、カーボンペーパー、カーボン繊維体等から成る多孔質材料に含浸する事で燃料電池用電極のガス拡散層を得る事ができる。

ここで用いることのできる有機溶剤、撥水剤は特に限定されず、従来より燃料電池用ガス拡散層を形成する際に用いられているものを適宜、使用すれば良い。具体的には、バインダー的役割を持たせるための撥水剤としては例えば、その撥水性、結着性の優れている点からフッ素樹脂が好ましく、より具体的にはFEP、PTFE、ETFE、パーフルオロスルホン酸樹脂の他、また、本発明の炭素質材料、撥水剤、水又は有機溶剤の割合も特に限定されず、含浸作業に適した物性に調整すれば良い。

この際、必要に応じて適宜、界面活性剤、樹脂などを分散剤として使用しても良い。カーボンペーパー、カーボン繊維体は空隙部が多く、面方向の導電性は高いが厚み方向の導電性は面方向に比べて低いものであるため、空隙部に本発明の炭素質材料を充填させることで、導電性を安定させる目的も達成できる。また、本発明の撥水化炭素質材料を、予め有機溶媒あるいは水性媒体（乾燥により除去できるものが望ましく、例えば水、エタノール、プロピルアルコールなどのアルコール類、ベンゼン、トルエンなどのハイドロカーボン、アセテート、エーテル、ラクトン、アミン、アミド、ハロゲン化アルキルなどが挙げられる）に分散した分散液としておき、これをバインダー樹脂と配合して多孔質材料に含浸する方法を採ることもできる。このようにすれば、炭素質材料のバインダー樹脂への微分散が比較的容易に可能である。

本発明の導電性と撥水性を兼ね備えた撥水化炭素質材料は単独使用しても撥水効果を発揮できるため、さらに別個に撥水剤を添加しなくとも良く、本発明の撥水化炭素質材料と、撥水効果を有さないバインダー樹脂とを、水又は有機溶剤と任意の割合で混合し、カーボンペーパー、カーボン繊維体等の多孔質材料に含浸して燃料電池用電極のガス拡散層を得る事ができる。したがって本発明の撥水化炭素質材料は分散液にして使用する方が望ましい。分散に利用する界面活性剤の好ましい例としては、たとえばポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン誘導体、オキシエチレンーオキシプロピレンブロックコポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオ

キシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルアルカノードアミド、ノニルフェノール、アルキルノニルフェノール、ポリオキシアルキレングリコール、アルキルアミンオキサイド、アセチレンジオール、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル変性シリコンなどのシリコン系界面活性剤、炭化水素系界面活性剤の疎水基にある水素原子の少なくとも1つがフッ素原子で置換されたフッ素系界面活性剤などのノニオン系界面活性剤があげられる。これらノニオン系界面活性剤は、他の分散剤と併用することにより更に効果を上げることができる。

あるいは、アルキルトリメチルアンモニウム塩類、たとえば塩化ラウリルトリメチルアンモニウム、臭化セチルトリメチルアンモニウム、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、または、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩類、たとえば塩化ステアリルジメチルベンジルアンモニウム、塩化ベンザルコニウム、塩化ラウリルジメチルベンジルアンモニウム塩、リン酸アミン塩などのカチオン系界面活性剤があげられる。

あるいは、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルエーテル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチルアルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチルアルキルアリル硫酸エステル塩、アルファオレフィンスルホン酸塩、メチルタウリン酸塩、エーテルカルボン酸塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステルなどのアニオン系界面活性剤があげられる。これらは、単独で又は二種以上を組み合わせて使用することができる。

ここで使用されるアニオン系界面活性剤や、前述の高分子分散剤のうちアニオン性の樹脂は、アンモニアまたはアミン系中和剤で中和させ用いることができる。かかるアミン系中和剤としては、たとえばジエチルアミン(DEA)、トリエチルアミン(TEA)、モノエタノールアミン(META)、ジエタノールアミン(DETA)、トリエタノールアミン(TETA)、ジメチルエタノールアミン(DMEA)、ジエチルエタノールアミン(DEEA)、イソプロピルエタノールアミン(IPEA)、ジイソプロパノールアミン(DIPA)、2-アミノ-2-メチルプロパノール(AMP)、2-(ジメチルアミノ)-2-メチルプロパノール

ル(DMAMP)、モルホリン(MOR)、N-メチルモルホリン(NMM)、N-メチルモルホリン(NEM)などがあげられる。

これらは、単独で又は二種以上を組み合わせて使用することができる。

あるいは、アラニン系、イミダゾリウムベタイン系、アミドプロピルベタイン系、アミノジプロピオン酸塩などの両性界面活性剤があげられる。

水性で分散する場合に界面活性剤を用いると、これが撥水性の妨げになる場合がある。そのため、界面活性剤を使用する場合には燃料電池の製造における加熱工程により除去できるものが望ましいと考えられる。これは界面活性剤の残量が少なければ、分散液を塗布して得られる塗布膜の撥水性が向上し、さらに分散剤による電池反応への阻害を防ぐことができるからである。このような分解性に優れた界面活性剤を用いることにより、カーボンペーパー等に塗布し 300℃ 1 時間から 340℃ 以上 400℃ 未満なら 30 分で乾燥すれば撥水効果を得る事ができる。

バインダー樹脂としては撥水剤としても用いられるものでもよいし、それ以外の固着力の強いアクリル系、ウレタン系、エポキシ系、ポリエステル系など公知のバインダー樹脂を少量使用すれば良いことから、多孔質材料に強固に固着させる事も可能であり、導電材料としての炭素質材料の充填率を増加させることが可能である。

この場合も必要に応じて界面活性剤、樹脂などを分散剤として使用しても良く、カーボンペーパー、カーボン繊維体等の多孔質材料の空隙部に本発明の撥水化炭素質材料を充填させることで、導電性を安定させる目的も達成できる。

本発明の撥水化炭素質材料に、公知の方法により白金、ルテニウム等の触媒物質を担持させて撥水性触媒として使用することができる。白金等の触媒物質を担持させた本発明の撥水化炭素質材料に、バインダー樹脂、水又は有機溶剤を任意の割合で混合し、カーボンペーパー、カーボン繊維体等の多孔質材料に含浸塗布する事で燃料電池用触媒層を得る事ができる。必要に応じて界面活性剤、樹脂などを分散剤として使用しても良い。本発明の撥水化炭素質材料は単独使用でも撥水効果を有するため、バインダー樹脂としては撥水効果を有するもの以外にも、アクリル系などの公知のバインダー樹脂を使用することができる。

本発明の撥水化炭素質材料を用い、例えば特開 2000-239, 488 号公報に記載されているように、熱硬化性樹脂と配合して成形することにより、撥水性を備えた燃料電池用セパレーターを得る事ができる。さらにバインダー樹脂を用いて塗料化

することによりセパレーター用塗料として用いることもできる。

実施例

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明する。なお「部」及び「%」は各々「重量部」及び「重量%」を示す。またカーボンブラックの平均粒径はASTM D-3849「電子顕微鏡画像解析からのカーボンブラック一次凝集寸法に対する標準試験法」により、比表面積は窒素吸着法により、DBP吸油量はJIS K 6221 (1982) による値である。

(実施例1)

市販のカーボンブラックA (平均粒径30 nm、比表面積254 m²/g、DBP吸油量174 ml/100 g) 80部に対しPTFE (粉末市販品、銘柄「ルブロンL2」) 20部の比率で混合し、この混合粉体50 gをミキサーで5分混合し、エタノール300部を加えディゾルバーで1~2時間攪拌混合した。この混合液をるつぽに入れ、電気炉で360℃に昇温後1時間保持した。冷却後ミキサーにて5分間粉碎し、これを撥水化カーボンブラックとして後述する評価試験に供した。

(実施例2)

実施例1の加熱温度を360℃から400℃に代えた以外は実施例1と同様の処理を行なった。

(実施例3)

市販のカーボンブラックB (平均粒径18 nm、比表面積216 m²/g、DBP吸油量175 ml/100 g) 75部に対しPTFE (市販品粉末、銘柄「ルブロンL2」) 25部をミキサーで混合し、エタノール300部を加えディゾルバーで1~2時間攪拌混合した。この混合液をるつぽに入れ、電気炉で360℃に昇温後1時間保持した。冷却後ミキサーにて5分間粉碎し、これを撥水化カーボンブラックとして後述する評価試験に供した。

(実施例4)

実施例3での加熱温度を360℃から400℃に代えた以外は実施例3と同様の処理を行なった。

(実施例5)

市販のカーボンブラックB (平均粒径18 nm、比表面積216 m²/g、DBP吸油量175 ml/100 g) 20部、イオン交換水74部、市販の分散剤C (空気

雰囲気下360℃1時間での加熱残分が1%以下の分散剤)6部を混合し、1時間攪拌混合を行った後、ダイノミルにて分散した。その後、分散液中のカーボンブラック分90部に対しPTFE(市販品粉末、銘柄「ルブロンL2」)10部、分散剤Cと同量のエタノールを混ぜ、攪拌機で混合した。混合後、混合液を100℃で1時間保持しエタノールを蒸発させた後、電気炉にて360℃に昇温後1時間保持した。冷却後、ミキサーで5分間粉碎し、これを撥水化カーボンブラックとして後述する評価試験に供した。

(実施例6)

炭素質材料として、市販のカーボンブラックC(平均粒径50nm、比表面積38m²/g、DBP吸油量169ml/100g)を用い、撥水性物質として、溶剤可溶型フッ素樹脂(「ルミフロンLF200」、旭硝子(株)製)と硬化剤(「スーパーベッカミンG-821-60-A」、大日本インキ製)をトルエンに分散した分散液(以下「フッ素樹脂分散液」という)を用い、配合比率(炭素質材料と溶解性フッ素樹脂と硬化剤の固形分換算)95対4.85対0.15で、以下の操作を行った。

カーボンブラックCをイオン交換水に2.5重量%となるよう添加し、ホモミキサーで9000rpm、30分、分散した。この液を攪拌しながら「フッ素樹脂分散液」を滴下して撥水处理した。

トルエン溶液滴下後数分攪拌してから200メッシュでメッシュ濾過した。メッシュ濾過後、一晚常温乾燥した後100℃の真空乾燥機で乾燥し、撥水化炭素質材料を得た。

(実施例7)

配合比率(炭素質材料と溶解性フッ素樹脂と硬化剤の固形分換算)を90対9.7対0.3にした以外は実施例6と同様の処理を行った。

〔評価試験〕

(撥水性試験)

実施例1～7で得られた撥水化カーボンブラック0.1gとイオン交換水10gをサンプル瓶に入れ蓋をした。手で激しく振った後の状態を目視で観察して撥水性を確認した。

<撥水性の基準>

第1段階：試料の浮遊状態・・・すべて浮遊しているものを撥水性が高いものと判断

する。

第2段階：液のにごり・・・にごりなしのものを撥水性が高いものと判断する。

この2点で撥水性を◎○△×で評価する。結果を表－1に示す。

表－1

	浮遊状態	液のにごり	撥水性評価
実施例1	すべて浮遊	なし	◎
実施例2	すべて浮遊	なし	◎
実施例3	すべて浮遊	なし	◎
実施例4	すべて浮遊	なし	◎
実施例5	すべて浮遊	なし	◎
実施例6	すべて浮遊	なし	◎
実施例7	すべて浮遊	なし	◎
未処理カーボンA	すべて沈降	あり	×
未処理カーボンB	すべて沈降	あり	×
未処理カーボンC	すべて沈降	あり	×

(撥水持続性試験)

実施例1～5で得られた撥水化カーボンブラック0.1gとイオン交換水10gをサンプル瓶に入れ蓋をした。70℃にて2ヶ月放置した後、手で激しく振った後の状態を目視で観察して前記の＜撥水性の基準＞で撥水性を評価した。結果を表－2に示す。

表－2

	浮遊状態	液のにごり	撥水性評価
実施例1	すべて浮遊	なし	◎
実施例2	すべて浮遊	なし	◎
実施例3	すべて浮遊	なし	◎
実施例4	すべて浮遊	なし	◎
実施例5	すべて浮遊	なし	◎
実施例6	すべて浮遊	なし	◎
実施例7	すべて浮遊	なし	◎

これにより、実施例1～7の撥水化カーボンブラックはいずれも、経時でも撥水性が持続することがわかる。

(耐酸性試験)

実施例1～5で得られた撥水化カーボンブラック0.1gをpH2の硝酸水溶液10gと共にサンプル瓶に入れ蓋をした。70℃にて2ヶ月放置した。手で激しく振っ

た後の状態を目視で観察して前記の〈撥水性の基準〉で撥水性を評価した。結果を表－3に示す。

表－3

	浮遊状態	液のにごり	撥水性評価
実施例 1	すべて浮遊	なし	◎
実施例 2	すべて浮遊	なし	◎
実施例 3	すべて浮遊	なし	◎
実施例 4	すべて浮遊	なし	◎
実施例 5	すべて浮遊	なし	◎
実施例 6	一部沈降	あり	×
実施例 7	一部沈降	あり	×

これにより、特に本発明の「撥水化处理 1」で得られた実施例 1～5 の撥水化カーボンブラックはいずれも、耐酸性にも優れていることがわかる。

(耐熱性試験)

耐熱性を確認するために、実施例 1～5 で得られた撥水化カーボンブラックを電気炉で 400℃ 1 時間加熱した後放冷した。冷却後の撥水化カーボンブラック 0.1 g とイオン交換水 10 g をサンプル瓶に入れ蓋をした。手で激しく振った後の状態を目視で観察して前記の〈撥水性の基準〉で撥水性を評価した。結果を表－4に示す。

表－4

	浮遊状態	液のにごり	撥水性評価
実施例 1	すべて浮遊	なし	◎
実施例 2	すべて浮遊	なし	◎
実施例 3	すべて浮遊	なし	◎
実施例 4	すべて浮遊	なし	◎
実施例 5	すべて浮遊	なし	◎
実施例 6	一部沈降	あり	×
実施例 7	一部沈降	あり	×

これにより、特に本発明の「撥水化处理 1」で得られた実施例 1～5 の撥水化カーボンブラックはいずれも、燃料電池製造におけるガス拡散層形成の焼付け工程での加熱条件を経ても撥水性が高く維持されていることがわかる。

(粉体抵抗)

以下のサンプルについて、ダイヤインスツルメンツ製ロレスター GP にて 4 探針ブ

ローブで測定した。荷重 12 kN、サンプル量 1 g で測定した。結果を表 5 に示す。

表 5

サンプル	体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
未処理カーボンブラック A	3.0×10^{-2}
実施例 1 の撥水化カーボンブラック	4.5×10^{-2}
未処理カーボンブラック B	5.6×10^{-2}
実施例 3 の撥水化カーボンブラック	8.0×10^{-2}
未処理カーボンブラック C	4.1×10^{-2}
実施例 6 の撥水化カーボンブラック	4.9×10^{-2}
実施例 7 の撥水化カーボンブラック	5.1×10^{-2}

この測定結果により、本発明の撥水化カーボンブラックは、未処理のものに比べ抵抗の上昇はごくわずかであり、導電性と撥水性を兼ね備えていることがわかる。

(実施例 8)

実施例 5 で得られた撥水化カーボンブラック 10 部、イオン交換水 90 部の混合液に 37 mm Φ の石英ろ紙を数秒浸した。とりだして電気炉で 360℃ 1 時間加熱後放冷した。

(比較例 1)

カーボンブラック B (平均粒径 18 nm、比表面積 216 m²/g、DBP 吸油量 175 ml/100 g) 9 部、PTFE (市販品粉末、銘柄「ルブロン L2」) 1 部、イオン交換水 90 部の混合液に 37 mm Φ の石英ろ紙を数秒浸した。とりだして電気炉中 360℃ で 1 時間加熱後放冷した。

(比較例 2)

カーボンブラック B (平均粒径 18 nm、比表面積 216 m²/g、DBP 吸油量 175 ml/100 g) 6.7 部、PTFE (市販品粉末、銘柄「ルブロン L2」) 3.3 部、イオン交換水 90 部の混合液に 37 mm Φ の石英ろ紙を数秒浸した。とりだして電気炉中 360℃ 1 時間加熱後放冷した。

(撥水性試験)

実施例 8、比較例 1～2 の処理をした石英ろ紙に水滴を滴下することにより撥水性を確認した。

<撥水性の基準>

水滴をはじくものを撥水性が高いものと判断する。水滴がしみ込むものを撥水性が低いものと判断する。

この基準で撥水性を◎○△×で評価する。結果を表－6に示す。

(導電性試験)

実施例8、比較例1～2で得られた石英ろ紙を金メッキ板で上下にはさみこんで直流電源にて1 A電流を流し、テスタで電圧を計測することにより抵抗を測定した。結果を表－6に示す。

表－6

	撥水性試験	導電性
実施例8	◎	0.3Ω
比較例1	△	0.35Ω
比較例2	◎	0.52Ω

この結果により本発明の撥水化炭素質材料は少量の撥水剤で十分な撥水効果が得られ、導電性も高いことが確認できた。

産業上の利用可能性

本発明の撥水化炭素質材料は、高温に加熱されても撥水性が低下しにくく、高い撥水効果を保つことができる。また、幅広い選択肢の撥水性物質の使用が可能であり、少量で高い撥水効果を有する物質を用いることで撥水性を付与しつつ高い導電性を保つことが可能である。

さらに本発明の撥水处理炭素材料は400℃1時間の耐熱性が有り、ガス拡散層成型時に撥水効果の損なわれる恐れがないことがわかる。

本発明の導電性と撥水性を兼ね備えた撥水化炭素質材料を燃料電池用ガス拡散層に使用した場合には、バインダー兼撥水剤として使用していた撥水剤の使用量を大幅に低減させることが可能である。このためにガス拡散層の電気的な抵抗値を大幅に下げる事が可能となり、電池性能を向上させることが期待できる。

また、本発明の導電性と撥水性を兼ね備えた撥水化炭素質材料に白金等の触媒物質を担持させて触媒成分として使用した場合、バインダー兼撥水剤として使用していた撥水剤の使用量を大幅に低減させる事が可能となり、電気的な抵抗値を大幅に下げる事が可能となり、電池性能を向上させることが期待できる。

また、本発明の導電性と撥水性を兼ね備えた撥水化炭素質材料は単独使用においても撥水性を持ち合わせていることにより、撥水剤以外のバインダー樹脂で固着させてガス拡散層を得ることができる。

また、セパレーター用途に使用した場合、熱硬化性樹脂等のセパレーター材料樹脂と混合し、導電性と撥水性とを両立して発揮させる事が可能である。

請 求 の 範 囲

1. 炭素質材料に、熔融状態の撥水性物質を接触させることにより得られた撥水化炭素質材料。
2. 炭素質材料に、熔融状態の撥水性物質を接触させることを特徴とする撥水化炭素質材料の製造方法。
3. 炭素質材料の水分散液に、撥水性物質を有機溶剤に溶解した溶液を滴下して撥水处理を施して成る燃料電池用炭素質材料。
4. 炭素質材料の水分散液に、撥水性物質を有機溶剤に溶解した溶液を滴下して撥水处理を施すことを特徴とする撥水化炭素質材料の製造方法。
5. 炭素質材料がカーボンブラック、黒鉛、炭素繊維のうち一種以上である請求項1又は3記載の燃料電池用炭素質材料。
6. 撥水性物質がフッ素樹脂、ケイ素樹脂、シランカップリング剤、及びワックスのうち一種以上である請求項1又は3に記載の燃料電池用炭素質材料。
7. 請求項1～6に記載の撥水化炭素質材料を含有する分散液。
8. 請求項1～6に記載の撥水化炭素質材料に触媒成分を担持してなる燃料電池用電極用材料。
9. 請求項8記載の燃料電池用電極用材料を含有する燃料電池用電極。
10. 請求項1～6に記載の撥水化炭素質材料をバインダー樹脂と配合して多孔質材料に含浸してなる燃料電池用ガス拡散層。
11. 請求項1～6に記載の撥水化炭素質材料を、熱硬化性樹脂と配合して成形してなる燃料電池用セパレーター。
12. 請求項7記載の分散液をバインダー樹脂と配合し、多孔質材料に含浸することを特徴とする燃料電池用ガス拡散層の製造方法。
13. 請求項7記載の分散液を熱硬化性樹脂と配合して成形することを特徴とする燃料電池用セパレーター。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Publication No.

PCT/JP03/00133

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C01B31/02, C09C1/56, H01M4/96, H01M4/88, H01M8/02,
H01M8/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C01B31/02, C09C1/56, H01M4/96, H01M4/88, H01M8/02,
H01M8/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA(STN), JICST FILE(JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 60-186490 A (Toshiba Battery Co., Ltd.), 21 September, 1985 (21.09.85), Claims; page 2, upper right column, line 2 to lower left column, line 2 (Family: none)	1, 2 5-13
X Y	JP 10-279829 A (Central Glass Co., Ltd.), 20 October, 1998 (20.10.98), Claims; examples 3, 4 (Family: none)	1, 2 5-13
X Y	JP 7-251060 A (Central Glass Co., Ltd.), 03 October, 1995 (03.10.95), Claims; Par. Nos. [0010] to [0012], [0017], [0020]; examples 5, 9 (Family: none)	1, 2 5-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ Sec patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance"E" earlier document but published on or after the international filing
date"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
cited to establish the publication date of another citation or other
special reason (as specified)"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
means"P" document published prior to the international filing date but later
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or
priority date and not in conflict with the application but cited to
understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered novel or cannot be considered to involve an inventive
step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such
combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 March, 2003 (25.03.03)Date of mailing of the international search report
08 April, 2003 (08.04.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PC/P03/00133

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 97/23575 A1 (Central Glass Co., Ltd.), 03 July, 1997 (03.07.97), Claims 2, 3, 12, 17 & <u>JP 2000-502124 A</u> Claims 2, 3, 12, 17 & EP 868490 A1 & AU 714082 B & CA 2240143 A	1, 2, 7 5, 8-13
X Y	JP 3-263471 A (Ricoh Co., Ltd.), 22 November, 1991 (22.11.91), Claims; page 1, right column, line 11 to page 3, upper right column, line 3 (Family: none)	4 3-13
X	JP 9-936 A (Tanaka Kikinzoku Kogyo Kabushiki Kaisha), 07 January, 1997 (07.01.97), Full text (Family: none)	1, 3, 5-13
Y	JP 63-312989 A (Tanaka Kikinzoku Kogyo Kabushiki Kaisha), 21 December, 1988 (21.12.88), Page 2, upper right column, line 2 to lower right column, line 2 (Family: none)	3-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C01B31/02, C09C1/56, H01M4/96, H01M4/88, H01M8/02, H01M8/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C01B31/02, C09C1/56, H01M4/96, H01M4/88, H01M8/02, H01M8/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA(STN)、JICSTファイル(JOIS)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 60-186490 A (東芝電池株式会社) 1985.09.21, 特許請求の範囲, 第2頁右上欄第2行-同頁左下欄第2行 (ファミリーなし)	1, 2 5-13
X Y	JP 10-279829 A (セントラル硝子株式会社) 1998.10.20, 特許請求の範囲, 実施例3, 4 (ファミリーなし)	1, 2 5-13
X Y	JP 7-251060 A (セントラル硝子株式会社) 1995.10.03, 特許請求の範囲, 【0010】 - 【0012】 【0017】 【0020】 実施例5, 9 (ファミリーなし)	1, 2 5-13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25.03.03

国際調査報告の発送日

08.04.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安齋美佐子



4G

9439

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

9/24/98 入付 10/1/98

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	WO 97/23575-A1 (セントラル硝子株式会社) 1997. 07. 03, 特許請求の範囲第2, 3, 12, 17項 & JP 2000-502124 A, 特許請求の範囲第2, 3, 12, 17項 & EP 868490 A1 & AU 714082 B & CA 2240143 A	1, 2, 7 5, 8-13
X Y	JP 3-263471 A (株式会社リコー) 1991. 11. 22, 特許請求の範囲, 第1頁右欄11行ー第3頁右上欄第3行 (ファミリーなし)	4 3-13
X	JP 9-936 A (田中貴金属工業株式会社) 1997. 01. 07, 全文 (ファミリーなし)	1, 3, 5-13
Y	JP 63-312989 A (田中貴金属工業株式会社) 1988. 12. 21, 第2頁右上欄第2行ー同頁右下欄第2行 (ファミリーなし)	3-13